

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 383**

51 Int. Cl.:
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04710864 .2**
96 Fecha de presentación: **13.02.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1599524**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.11.2005**

54 Título: **Sistemas de recubrimiento de poliuretano de un componente que contienen catalizadores de vanadio tetravalentes**

30 Prioridad:
26.02.2003 DE 10308105

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.07.2012

73 Titular/es:
**BAYER MATERIALSCIENCE AG
51368 LEVERKUSEN, DE**

72 Inventor/es:
**GÜRTLER, Christoph;
MAZANEK, Jan;
PETZOLDT, Joachim;
SCHMIDT, Heinz y
NOWAK, Stephan**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 384 383 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sistemas de recubrimiento de poliuretano de un componente que contienen catalizadores de vanadio tetravalentes

La presente invención se refiere a nuevos sistemas de poliuretano de un componente, a su preparación y uso para la preparación de barnices, pinturas y adhesivos.

5 Los sistemas de secado al horno de un componente (1C) basados en poliuretano son materias primas curables al calor estables durante el almacenamiento a temperatura ambiente para la preparación de barnices, pinturas y adhesivos. Generalmente están constituidos por poliisocianatos bloqueados que en el curado térmico reaccionan con poliésteres que contienen grupos hidroxilo, poliacrilatos, otros polímeros hidroxifuncionales o mezclas de
10 distintos polímeros. Otra posibilidad para obtener materias primas para barnices de secado al horno estables durante el almacenamiento a temperatura ambiente es el bloqueo parcial de los grupos isocianato de polímeros que contienen tanto grupos isocianato bloqueados como también hidroxilo.

15 Los compuestos más importantes que se usan para el bloqueo de poliisocianatos o sistemas de secado al horno de 1C son ϵ -caprolactama, metil-etil-cetoxima (butanonoxima), aminas secundarias, así como derivados de triazol y pirazol, así como se han descrito, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 576 952, EP-A 0 566 953, EP-A 0 159 117, US-A 4 482 721, WO 97/12924 o EP-A 0 744 423. También es posible un bloqueo con éster de ácido malónico. Sin embargo, en el caso de este tipo de bloqueo, el agente de bloqueo no se redisocia, sino que se realiza una reacción de transesterificación en el resto de éster dietílico de ácido malónico.

20 Dependiendo del agente de bloqueo usado, en la preparación de recubrimientos a partir de los sistemas de secado al horno de PUR de 1C se usan temperaturas de 100-160 °C. Pero la selección del agente de bloqueo adecuado en el sistema respectivo se realiza no sólo según la temperatura de secado al horno. También desempeñan una función importante otros factores como, por ejemplo, tendencia al amarilleamiento, olor y estabilidad durante el almacenamiento de los sistemas. Como últimamente se aspira precisamente a mantener lo más baja posible la temperatura de secado al horno de sistemas de barniz, debe encontrarse respectivamente un compromiso en lo referente a la composición de los barnices y las propiedades del recubrimiento. De esto se aprecia que existe una
25 necesidad de nuevos sistemas de secado al horno que ya presenten propiedades de aplicación técnica óptimas a temperaturas de secado al horno más bajas.

30 En el pasado ya se realizaron muchos experimentos para reducir la temperatura de secado al horno de sistemas de 1C mediante el uso de catalizadores. Así, por ejemplo, en el documento EP A 0 761 705 se reivindican compuestos de bismuto orgánicos para la catálisis de poliisocianatos parcialmente o completamente bloqueados. El documento US-A 5 859 165 describe productos de reacción de manganeso, cobalto, níquel, cobre, cinc, germanio, antimonio o bismuto o sus óxidos como catalizadores para poli(tio-)isocianatos bloqueados. En el documento EP A 0 726 284 se describen en general sales metálicas y/o complejos metálicos para la catálisis de la reacción de poliisocianatos bloqueados con polioles; no obstante, en los ejemplos sólo se dan a conocer concretamente dilaurato y acetato de dibutylestaño.

35 Para reducir el uso de disolventes orgánicos y, por tanto, para reducir la emisión de estos disolventes al medio ambiente y para mejorar las condiciones de trabajo en la línea de barnizado mediante una emisión de disolventes reducida, en los últimos años se han desarrollado sistemas de recubrimiento de 1C que contienen el disolvente agua como componente de disolvente predominante. Una visión general sobre esta técnica la facilitan D. A. Wicks y Z. W. Wicks en Progress in Organic Coatings 2001, 41(1-3), 1-83. Esta técnica se encuentra en expansión
40 creciente. La presencia del disolvente o del agente dispersante agua impone otros requisitos al uso de catalizadores, como éste es el caso en los llamados sistemas que contienen disolvente. Así, en los últimos, en el uso de catalizadores no debe prestarse atención a que el catalizador usado sea estable al agua o a la hidrólisis. Por tanto, los catalizadores usuales que se usan en sistemas de 1C que contienen disolvente no pueden usarse regularmente en los llamados sistemas acuosos. Representantes conocidos de catalizadores de este tipo que
45 disponen de una alta eficacia (también una clara reducción de las temperaturas de secado al horno) son, por ejemplo, 2-etilhexanoato de bismuto o compuestos de estaño IV orgánicos como, por ejemplo, dilaurato de dibutylestaño (DBTL). Además, se ha dado a conocer una serie de otros compuestos que se describieron en el artículo anteriormente citado de Wicks y col. También se sabe que los carboxilatos de bismuto se hidrolizan en agua.

50 Hasta la fecha sólo se han dado a conocer pocos catalizadores para la aceleración del curado de sistemas acuosos de un componente. En el documento WO 95/04093 se exponen sistemas basados en organoestaño. A este respecto se trata de catalizadores que se usan especialmente en sistemas para el barnizado por electroinmersión en el que el curado se realiza normalmente a altas temperaturas de aproximadamente 170 °C y más. Los agentes de bloqueo y poliisocianatos respectivamente usados no se han mencionado en los ejemplos. No obstante, no se desea el uso de catalizadores de organoestaño debido a consideraciones ecológicas. En la siguiente solicitud
55

también se ha descrito la eficacia de estos y otros catalizadores en comparación con otros sistemas de catalizadores.

En la descripción del documento WO 00/47642, página 4, se mencionan ejemplos muy especiales de catalizadores para aplicaciones acuosas de 1C. Así, se describen compuestos de organoestaño y plomo cuyo uso es, sin embargo, no deseada en recubrimientos debido a puntos de vista ecológicos.

Además, en el documento WO 00/47642 se encuentra una indicación a un catalizador para sistemas acuosos de un componente que se basa en la reacción de óxido de bismuto con un ácido carboxílico con una longitud de cadena de carbono de C₁₁ a C₃₆. Aunque en este sistema también tiene lugar una hidrólisis del catalizador, el catalizador se volverá a formar de nuevo a partir de los constituyentes a las temperaturas de secado al horno relativamente altas de más de 165 °C hasta 180 °C y dispondrá de una alta actividad catalítica. Sin embargo, el uso de este sistema de catalizador está acoplado a resinas o componentes de alcohol muy especiales.

La eficacia del sistema de catalizador descrito sólo se ha descrito para resinas especiales, en este caso catiónicamente hidrofílicas, es decir, aquellas que se obtienen mediante reacción de, por ejemplo, una resina epoxídica que contiene bisfenol A con una amina. Dependiendo de la amina usada (primaria, secundaria, terciaria) y en presencia de un exceso de resina epoxídica y en presencia de agua y ácido de neutralización también puede producirse la formación de grupos amonio cuaternarios. Por tanto, la resina contiene en principio amina, lo que no es adecuado para el desarrollo de un aparejo rellenador para automóviles que tendrá un bajo amarilleamiento y una buena resistencia a largo plazo.

Alternativamente a la hidrofílicación catiónica podría prepararse un sistema acuoso de PUR de 1C mediante la adición de sustancias tensioactivas o emulsionantes. Para un sistema de barniz de este tipo no se ha descrito el sistema de catalizador allí presentado.

Además, es posible una hidrofílicación con, por ejemplo, hidrofílicaciones aniónicas (por ejemplo, mediante ácidos carboxílicos) o hidrofílicaciones no iónicas como, por ejemplo, por poliéter (incorporado en la resina y no como en los emulsionantes como constituyente individual) para la preparación de un sistema acuoso de 1C. Sin embargo, para un sistema de barniz de este tipo tampoco se ha descrito el sistema de catalizador allí presentado.

Debido a las diferentes posibilidades de hidrofílicación de sistemas de 1C (catiónicamente, mediante emulsionantes, mediante hidrofílicación aniónica o no iónica), el uso y la eficacia del sistema de catalizador descrito en el documento WO 00/47642 no se sugiere en sistemas distintos de catiónicamente hidrofílicos. Así, la hidrofílicación catiónica puede actuar, por ejemplo, mediante sales de amonio como ligando para la estabilización. Esta acción estabilizante se suprime en los sistemas de 1C que no están catiónicamente hidrofílicos.

Además, en la publicación previamente mencionada sólo se han descrito isocianatos bloqueados con alcohol. Un agente de bloqueo típico para el bloqueo del isocianato allí exclusivamente descrito MDI (polimérico) (metilfenildisocianato) es el butoxietoxietanol (Butyl Carbitol). Además, también se mencionan 2-etoxi-etanol y 2-metoxietanol. La disociación de este agente de bloqueo (evidentemente se trata de una disociación de uretano) requiere altas temperaturas, se seca al horno a temperaturas de 165-180 °C durante un periodo de tiempo de 20 minutos.

Para el uso previsto como agente de recubrimiento para automóviles se desea encontrar catalizadores que hagan posible el curado de un sistema de un componente a temperaturas de como máximo 140 °C, preferiblemente a temperatura todavía más baja.

Por tanto, actualmente no se conoce ningún catalizador cuyo uso en sistemas acuosos basados en un amplio espectro de agentes de bloqueo, (poli)isocianatos bloqueados y procedimientos de hidrofílicación hiciera posible reducir las temperaturas de secado al horno al grado deseado.

Por tanto, el objetivo consistía en encontrar un catalizador de uso general que fuera activo a bajas temperaturas de secado al horno y actuara con una pluralidad de agentes de bloqueo y resinas y agentes de hidrofílicación. Al mismo tiempo se considerarán puntos de vista ecológicos.

Este objetivo se alcanzó proporcionando los catalizadores según la invención basados en determinados compuestos de vanadio.

Hasta la fecha no se conocía el uso de compuestos de vanadio para la catálisis de poliisocianatos bloqueados o sistemas de secado al horno de un componente. Para el uso como catalizador se consideran especialmente los compuestos de vanadio en sus estados de oxidación más altos. Los compuestos de vanadio, por ejemplo, en el estado de oxidación + 5 (por ejemplo, trietilato de óxido de vanadio como éster de ácido vanádico para la preparación de poliuretanos) (véase también el documento DE-A 1 921 952) o también en Saunders/Frisch: High

Polymers, vol. XVI (1962), pág. 169) se usaron para la catálisis de las reacciones de isocianatos no bloqueados con alcoholes. Pero el documento DE-A 1 921 952 excluye al mismo tiempo el uso de compuestos de vanadio en sistemas que contienen agua (debido a la tendencia a la hidrólisis de los alcoholatos de óxido de vanadio) y sólo describe los trialcoholatos de óxido de vanadio. Por tanto, el estado de la técnica no había sugerido la aceleración de la reacción de isocianatos bloqueados con, por ejemplo, polioles en presencia de compuestos de vanadio.

Se encontró que mediante el uso de los catalizadores según la invención en sistemas de 1C basados en isocianatos bloqueados la temperatura de secado al horno puede reducirse aproximadamente 20 °C dependiendo del agente de bloqueo usado. Así pueden alcanzarse temperaturas de secado al horno bajas de aproximadamente 130 °C. No obstante, los catalizadores según la invención ya son suficientemente activos a una temperatura baja, por ejemplo de 120 °C, como se muestra en los siguientes ejemplos.

Son objeto de la presente invención sistemas de secado al horno de un componente basados en poliuretano, caracterizados porque contienen uno o varios compuestos orgánicos y/o inorgánicos de vanadio en los que el vanadio tiene un estado de oxidación de al menos +4.

Preferiblemente, estos sistemas de un componente se caracterizan porque contienen

- (a) poliisocianatos bloqueados,
- (b) polímeros con grupos reactivos con poliisocianatos,
- (c) uno o varios compuestos orgánicos y/o inorgánicos de vanadio en los que el vanadio tiene un estado de oxidación de al menos +4,
- (d) agua y/o disolventes orgánicos o mezclas de disolventes y
- (e) dado el caso otros aditivos y coadyuvantes,

ascendiendo las cantidades de (a) + (b) a 20 a 89,9 partes en peso, (c) a 0,01 a 5 partes en peso, (d) a 10 a 70 partes en peso y (e) a 0 a 10 partes en peso y ascendiendo la suma de las partes en peso de los componentes (a) a (e) a 100.

También son objeto de la invención procedimientos para la preparación de los sistemas de secado al horno de un componente de la composición general (a) a (e).

Otro objeto de la invención es el uso de los sistemas de secado al horno de un componente según la invención para la preparación de barnices, pinturas y otros sistemas de secado al horno como adhesivos o elastómeros y los recubrimientos preparados a partir de los mismos.

Los sistemas de secado al horno de 1C según la invención contienen como componente de reticulante poliisocianatos bloqueados (a) como pueden obtenerse de forma en sí conocida mediante la reacción de poliisocianatos orgánicos A) discrecionales con agentes de bloqueo B) discrecionales y dado el caso otros componentes estructurales C). Poliisocianatos A) adecuados para la preparación de los poliisocianatos bloqueados (a) son poliisocianatos orgánicos discrecionales que se conocen de los sistemas de poliuretano clásicos para la reticulación de compuestos con hidrógeno activo, es decir, poliisocianatos alifáticos incluidos los cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos con al menos dos grupos isocianato y mezclas de los mismos. Ejemplos típicos de poliisocianatos A) adecuados son isocianatos alifáticos como di- o triisocianatos, por ejemplo, butanodiisocianato (BDI), pentanodiisocianato, hexanodiisocianato (HDI), 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (triisocianatononano, TIN) o sistemas cíclicos como 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (Desmodur[®] W, Bayer AG, Leverkusen), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (IPDI), así como ω,ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H₆XDI). Ejemplos de poliisocianatos aromáticos son 1,5-naftalendiisocianato, diisocianato-difenilmetano (MDI) o MDI bruto, diisocianatometilbenceno (TDI), especialmente el isómero en 2,4 y 2,6 y mezclas industriales de ambos isómeros, así como 1,3-bis(isocianato-metil)benceno (XDI). También son muy adecuados poliisocianatos que pueden obtenerse mediante reacción de los di- o triisocianatos consigo mismo mediante grupos isocianato, como uretdionas o compuestos de carbodiimida o como isocianuratos o iminoxadiazindionas que se forman mediante reacción de tres grupos isocianato.

Como poliisocianatos también son adecuados poliisocianatos oligoméricos con elementos estructurales de biuret, alofanato y acilurea, así como mezclas discrecionales de los poliisocianatos mencionados. También pueden usarse mezclas de poliisocianatos con las unidades estructurales mencionadas o mezclas de los poliisocianatos modificados con los isocianatos monoméricos. Los poliisocianatos así modificados también pueden estar prepolimerizados en parte con otros grupos reactivos con isocianatos. Los poliisocianatos modificados en parte son absolutamente preferidos. También son muy adecuados prepolímeros de poliisocianato que en promedio presentan

más de un grupo isocianato por molécula. Se obtienen mediante reacción previa de un exceso molar, por ejemplo, de uno de los di-, tri- o poliisocianatos y de los poliisocianatos modificados anteriormente mencionados con un material orgánico que presenta al menos dos átomos de hidrógeno activos por molécula, por ejemplo, en forma de grupos hidroxilo. Pueden estar prepolimerizados similarmente en parte como se describe en la siguiente sección.

5 Además, son adecuados poliisocianatos que contienen grupos uretano de bajo peso molecular como pueden obtenerse mediante reacción de diisocianatos usados en exceso, preferiblemente IPDI o TDI, con alcoholes polihidroxílicos sencillos del intervalo de peso molecular 62-300, especialmente con trimetilolpropano o glicerina.

10 Los poliisocianatos A) adecuados son además los prepolímeros que presentan grupos isocianato terminales conocidos como son especialmente accesibles mediante la reacción de los poliisocianatos sencillos anteriormente mencionados, sobre todo diisocianatos, con cantidades inferiores a las estequiométricas de compuestos orgánicos con al menos dos grupos funcionales reactivos con isocianatos. En estos prepolímeros conocidos, la relación de grupos isocianato con respecto a átomos de hidrógeno reactivos con NCO se corresponde con 1,05 : 1 a 10 : 1, preferiblemente 1,1 : 1 a 3 : 1, procediendo los átomos de hidrógeno preferiblemente de grupos hidroxilo. El tipo y las relaciones cuantitativas de los materiales de partida usados en la preparación de prepolímeros de NCO se seleccionan preferiblemente por lo demás de forma que los prepolímeros de NCO presenten preferiblemente una funcionalidad NCO media de 2 a 3 y una masa molar numérica media de 500-10000, preferiblemente 800-4000.

15 Poliisocianatos A) preferidos son aquellos que contienen una estructura de uretdiona, isocianurato, iminooxadiazindiona, acilurea, uretano, biuret o alofanato, prefiriéndose aquellos poliisocianatos basados en 1,6-hexametilendiisocianato 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (IPDI), ω,ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H_6XDI), así como 4,4'-metilén-bis(ciclohexilisocianato) (Desmodur[®] W, Bayer AG, Leverkusen).

20 Además, como poliisocianatos A) en el sentido de la invención son adecuados aquellos grupos isocianato que contienen polímeros basados en poliuretano, poliéster y/o poliacrilato, así como dado el caso sus mezclas, en los que sólo una parte de los grupos isocianato libres se hace reaccionar con agentes de bloqueo, mientras que la parte restante se hace reaccionar con un exceso de poliésteres, poliuretanos y/o poliacrilatos que contienen grupos hidroxilo, así como dado el caso sus mezclas, de manera que se forme un polímero que contiene grupos hidroxilo libres que, al calentar a temperaturas de secado al horno adecuadas, sin la adición de más componentes, reticula grupos reactivos con grupos isocianato (sistemas de secado al horno de un componente autorreticulantes).

25 Pueden usarse todos los poliisocianatos mencionados, también como mezclas discrecionales entre sí o también con otros reticulantes como con resinas de melamina para la preparación de barnices, pinturas y otras formulaciones.

30 Como agentes de bloqueo B) se consideran compuestos funcionales N-H o O-H que reaccionan con isocianatos y a temperatura adecuada permiten una reacción de reticulación con otro compuesto funcional N-H o O-H. Ejemplos de agentes de bloqueo adecuados son dimetilpirazol, diisopropilamina, terc-butilbencilamina, butanonoxima, ϵ -caprolactama, etoxietanol, isopropoxietanol y otros alcoholes como Carbitolen. Además, pueden usarse aminas secundarias como, por ejemplo, dibutilamina u otras oximas como, por ejemplo, ciclohexanonoxima o también acetonoxima. Una visión general de agentes de bloqueo fundamentalmente adecuados se encuentra, por ejemplo, en Wicks y col. en Progress in Organic Coatings 1975, 3, pág. 73-79, 1981, 9, pág. 3-28 y 1999, 36, pág. 148-172. Se prefiere el uso de 3,5-dimetilprazol, diisopropilamina, terc-butilbencilamina, butanonoxima, así como etoxietanol.

35 La relación de grupos isocianato con respecto a agente de bloqueo asciende en general a 1:1, pero también puede adoptar un valor de 0,5:1 a 2:1. Se prefiere una relación de 0,9:1 a 1,1:1, con especial preferencia de 0,95:1 a 1:1.

40 La preparación de los poliisocianatos bloqueados (a) puede realizarse según procedimientos en sí conocidos. Por ejemplo, pueden disponerse uno o varios poliisocianatos y los agentes de bloqueo dosificarse (por ejemplo, durante aproximadamente 10 min) con agitación. Se agita hasta que ya no sea detectable más isocianato libre. También es posible bloquear uno o varios poliisocianatos con una mezcla de dos o varios agentes de bloqueo (dado el caso también no según la invención). La preparación de los poliisocianatos bloqueados también puede realizarse evidentemente en disolventes. Éstos pueden o bien separarse por destilación de nuevo en las posteriores etapas de preparación o bien permanecer en el producto.

45 Otra posibilidad para la preparación de los poliisocianatos bloqueados (a) usados según la invención consiste en hidrofilarlos iónicamente, no iónicamente o según ambos procedimientos según el procedimiento en sí conocido y después de la adición de agua disolverlos o dispersarlos en ésta. En la preparación de los poliisocianatos también pueden usarse catalizadores, codisolventes y otros coadyuvantes y aditivos. La preparación de sistemas acuosos de secado al horno de un componente también puede realizarse de forma que se mezclen poliisocianatos no bloqueados o sólo parcialmente bloqueados con poliésteres, poliacrilatos, poliésteres modificados con poliacrilato y

poliuretano que contienen grupos hidrófilos y a continuación se conviertan en una dispersión.

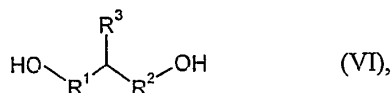
Como otros componentes estructurales C son adecuados compuestos iónicos o potencialmente iónicos C1) y/o como agentes de hidrofiliación no iónicos compuestos C2. Los compuestos C1 iónicos o potencialmente iónicos son, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidrosulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos, así como ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales como ácido dimetilolpropiónico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-amino-etil-amino)-etanosulfónico, ácido etilendiamin-propil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin-β-etilsulfónico, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, el agente de hidrofiliación según el Ejemplo 1 por el documento EP-A 0 916 647 y sus sales alcalinas y/o de amonio; el aducto de bisulfito de sodio con 2-buteno-1,4-diol, poliétersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃ (por ejemplo, en el documento DE-A 2 446 440, página 5-9, fórmula I-III), así como unidades estructurales convertibles en grupos catiónicos como N-metil-dietanolamina como componentes estructurales hidrófilos.

Compuestos iónicos o potencialmente iónicos C1 preferidos son aquellos que disponen de grupos carboxi o carboxilato y/o grupos sulfonato y/o grupos amonio. Compuestos iónicos especialmente preferidos son aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, como las sales de N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-amino-etil-amino)-etanosulfónico, del agente de hidrofiliación según el Ejemplo 1 por el documento EP-A 0 916 647, así como del ácido dimetilolpropiónico.

Como componentes estructurales C3 también pueden usarse aquellos que se describen a continuación como compuestos (b).

Los componentes hidroxílicos que se encuentran bajo los componentes C1, C2 y C3 descritos pueden contener dobles enlaces que pueden proceder, por ejemplo, de ácidos carboxílicos o alcoholes grasos alifáticos de cadena larga. Es posible una funcionalización con dobles enlaces olefínicos, por ejemplo, mediante la incorporación de grupos alílicos o de ácido acrílico o ácido metacrílico, así como sus ésteres respectivos. De esto resulta la posibilidad de usar estas sustancias para una posterior reticulación oxidativa usando desecantes (Co⁺³) en presencia de compuestos de oxígeno del aire o mediante irradiación UV para una posterior reticulación.

Mediante la interacción o la reacción de los componentes (a) a (e), después de la dispersión en o con agua se obtienen las llamadas dispersiones de PUR que son sistemas de barniz que en esencia son sistemas acuosos de barniz de PUR de 1C. Estas dispersiones de PUR pueden además contener compuestos no iónicos de acción hidrofiliante C2 como, por ejemplo, polioxialquilenéteres con al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen una proporción del 30 % en peso al 100 % en peso de unidades estructurales que se derivan de óxido de etileno. Se consideran poliéteres linealmente contruidos de una funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de fórmula general (VI),



en la que

R¹ y R² significan respectivamente, independientemente entre sí, un resto alifático, cicloalifático o aromático divalente con 1 a 18 átomos de C que pueden estar interrumpidos por oxígeno y/o átomos de nitrógeno y

R³ representa un poliéster no terminado con hidroxilo o preferiblemente poliéter. Con especial preferencia, R³ representa un resto de poli(óxido de etileno) terminado con alcoxi.

Compuestos de acción no iónicamente hidrofiliante que se usan como otros componentes estructurales C2 también son, por ejemplo, poliéteralcoholes de poli(óxido de alquilen) monohidroxílicos que presentan de media estadística 5 a 70, preferiblemente 7 a 55, unidades de óxido de etileno por molécula como son accesibles de forma en sí conocida por alcoxilación de moléculas de iniciador adecuadas (por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, Verlag Chemie, Weinheim pág. 31-38). Moléculas de iniciador adecuadas son, por ejemplo, monoalcoholes saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico; éteres monoalquílicos de dietilenglicol como, por ejemplo, éter monobutílico de dietilenglicol; alcoholes insaturados como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos como alcohol bencílico, alcohol anísico o alcohol cinamílico; monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina,

dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitclohexilamina, así como aminas secundarias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol.

Moléculas de iniciador preferidas son monoalcoholes saturados, así como éteres monoalquílicos de dietilenglicol. Como molécula de iniciador se usa con especial preferencia éter monobutílico de dietilenglicol.

- 5 Para la reacción de alcoxilación, óxidos de alquileo adecuados son especialmente óxido de etileno y óxido de propileno que pueden usarse en orden discrecional o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

En el caso de los poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileo) se trata o bien de poliéteres de poli(óxido de alquileo) puros o bien de poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos cuyas unidades de óxido de alquileo están constituidas por al menos el 30 % en moles, preferiblemente al menos el 40 % en moles, de unidades de óxido de etileno. Compuestos no iónicos preferidos son poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos monofuncionales que presentan al menos el 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo el 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

15 Para la hidrofiliación de las dispersiones de PUR también pueden usarse combinaciones de agentes de hidrofiliación iónicos y no iónicos. Alternativamente también pueden usarse agentes de hidrofiliación catiónicos. Si lo primero es el caso, entonces se usan preferiblemente combinaciones de agentes de hidrofiliación aniónicos y no iónicos.

Los poliisocianatos son, como se ha descrito arriba, o polímeros autorreticulantes o bien reticulantes para compuestos discrecionales con grupos reactivos con poliisocianatos (b). Como compuestos del tipo mencionado (b) que también pueden usarse como mezclas se consideran: polihidroxipoliésteres, polihidroxipoliéteres o polímeros que presentan grupos hidroxilo, por ejemplo, los polihidroxipoliacrilatos en sí conocidos. Los compuestos presentan en general un índice de hidroxilo de 20 a 200, preferiblemente de 50 a 130, referido a los productos al 100 %.

En el caso de los poliácridatos de polihidroxilo se trata de polímeros mixtos en sí conocidos de estireno con ésteres simples de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, usándose conjuntamente para el fin de la introducción de grupos hidroxilo ésteres hidroxialquílicos como, por ejemplo, los ésteres 2-hidroxietil-, 2-hidroxipropil-, 2-, 3- o 4-hidroxibutílicos de estos ácidos.

Polioléteres adecuados son los productos de etoxilación y/o propoxilación en sí conocidos de la química de los poliuretanos de moléculas de iniciador bi a tetrahidroxílicas adecuadas como, por ejemplo, agua, etilenglicol, propanodiol, trimetilolpropano, glicerina y/o pentaeritritol.

30 Ejemplos de poliésteres adecuados son especialmente los productos de reacción en sí conocidos de la química de los poliuretanos de alcoholes polihidroxílicos, por ejemplo, de alcanopolioles del tipo ya mencionado a modo de ejemplo con cantidades en exceso de ácidos policarboxílicos o anhídridos de ácidos policarboxílicos, especialmente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Ácidos policarboxílicos o anhídridos de ácidos policarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, sus aductos de Diels-Alder con ciclopentadieno, ácido fumárico o ácidos grasos dímeros o trímeros. En la preparación de los poliésteres pueden usarse evidentemente mezclas discrecionales de los alcoholes polihidroxílicos mencionados a modo de ejemplo o mezclas discrecionales de los ácidos o anhídridos de ácido mencionados a modo de ejemplo.

40 La preparación de los poliésteres se realiza según procedimientos conocidos como se ha descrito, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/2, G. Thieme-Verlag, 1963, páginas 1 a 47. La modificación hidrófila dado el caso necesaria de estos compuestos de polihidroxilo se realiza según procedimientos en sí conocidos como se dan a conocer, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 157 291 o EP-A 0 427 028.

También pueden usarse mezclas de estos polioles o bien otras combinaciones, poliésteres modificados con poliácridato y/o poliuretano.

45 Como componentes de polioli (b), en los sistemas de un componente según la invención también se consideran alcoholes di a hexahidroxílicos y/o sus mezclas que no presentan grupos éster. Ejemplos típicos son 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4, 1,2- o 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexano, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol y sorbitol. Evidentemente, también pueden usarse alcoholes con grupos iónicos o convertibles en grupos iónicos. Se prefieren, por ejemplo, 1,4- o 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o trimetilolpropano.

50 En la preparación de los sistemas de secado al horno de un componente según la invención, como componente (b) también pueden usarse compuestos que contienen grupos amino como etanolamina y sus derivados. También

pueden usarse diaminas como hexametilendiamina, etilendiamina, isoforondiamina o hidrazina y/o sus derivados.

La relación de los grupos reactivos con los isocianatos bloqueados con respecto a los isocianatos bloqueados puede variarse en un amplio intervalo y en el caso general asciende a 0,5:1 a 2:1. Preferiblemente se trabaja en una relación de 1:1 ó 1,5:1.

- 5 Para acelerar la reacción de reticulación, los barnices de secado al horno de un componente según la invención contienen como catalizadores (c) compuestos de vanadio orgánicos y/o inorgánicos.

10 Como compuestos de vanadio se consideran todos los compuestos de vanadio conocidos en los que éste tiene un estado de oxidación superior o igual a + 4. Pueden ser tanto solubles como también parcialmente solubles o bien insolubles en el sistema de secado al horno de un componente que va a catalizarse. Pueden ser de naturaleza orgánica o bien inorgánica; también pueden usarse mezclas de distintos compuestos de vanadio, igualmente mezclas de los compuestos de vanadio con otros catalizadores como aminas y/o compuestos de estaño o bismuto.

Ejemplos de compuestos de vanadio preferidos son vanadato de amonio, litio, sodio, potasio, ortovanadato de litio, sodio, potasio, vanadato de magnesio, vanadato de calcio, acetilacetato de vanadilo (IV) $(VO(C_5H_7O_5)_2)_2$, bis-tetrametilheptadionato de vanadilo $VO(TMHD)_2$, ácido vanádico.

- 15 En el sentido de la invención se prefieren compuestos de vanadio en el estado de oxidación + 4 y + 5. Por tanto, se prefieren derivados de ácido vanádico o del ácido ortovanádico. Los compuestos de vanadio, especialmente los ortovanadatos, pueden realizar reacciones de condensación consigo mismos en función del valor de pH de la disolución sin que se experimenten un cambio del número de oxidación del vanadio. El uso de estos aniones de polivanadio también es según la invención. Igualmente, pueden formarse ortovanadatos con cantidades muy diferentes de agua de cristalización sin que esto perjudique la eficacia como catalizadores. Se prefieren especialmente vanadato de litio Li_3VO_4 , vanadato de sodio Na_3VO_4 y vanadato de potasio K_3VO_4 , o metavanadato de litio $LiVO_3$, metavanadato de sodio $NaVO_3$ y metavanadato de potasio KVO_3 .
- 20

Aparte de los compuestos anteriormente mencionados, a este respecto puede tratarse de complejos con alcoholes, fenoles, azúcares, ácidos orgánicos, (poli)éteres, etc. Se prefieren especialmente vanadato de litio y de sodio.

- 25 Los compuestos de vanadio se añaden en cantidades del 0,01 al 5 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 2 % en peso, con especial preferencia del 0,2 al 1 % en peso, referido a la suma de los componentes (a), (b) y (e). La adición puede realizarse al componente (a), (b), (d) o (e) discrecional o sus mezclas, y concretamente tanto durante la preparación como posteriormente al componente respectivo o al barniz acabado. Se prefiere la adición durante la preparación o al componente (a) o (b) o sus mezclas. En sistemas acuosos, la adición de los compuestos de vanadio según la invención se realiza a los componentes respectivos, con especial preferencia antes de la adición del agua de dispersión. Los compuestos de vanadio según la invención pueden añadirse como sólido finamente molido, como suspensión en líquidos discrecionales o como disolución.
- 30

Los sistemas de secado al horno de un componente según la invención contienen como disolvente (d) agua y/o disolventes orgánicos o sus mezclas.

- 35 Como disolventes orgánicos pueden usarse todos los disolventes conocidos. Se prefieren los disolventes usados en la industria de los barnices como xileno, acrilato de butilo, acetato de etilo, acetato de butilglicol, acetato de metoxipropilo, hidrocarburos como Solvesso[®] (Exxon Mobile Chemicals) 100, N-metilpirrolidona.

- 40 Aparte de los poliisocianatos bloqueados (a) y polioles (b), a las formulaciones pueden añadirse aditivos habituales y otros coadyuvantes (e) (por ejemplo, pigmentos, cargas, agentes nivelantes, antiespumantes, catalizadores) y dado el caso también otros catalizadores distintos de (c).

45 La preparación de barnices, pinturas y otras formulaciones a partir de los sistemas de secado al horno de un componente según la invención se realiza según procedimientos en sí conocidos. Independientemente del procedimiento de preparación elegido, los sistemas de secado al horno de un componente según la invención contienen los componentes individuales (a) a (e) anteriormente descritos, ascendiendo las cantidades de (a) + (b) a de 20 a 89,9 partes en peso, (c) a de 0,01 a 5 partes en peso, la cantidad de (d) a de 10 a 75 partes en peso y de (e) a 0 a 10 partes en peso, con la condición de que la suma de las partes en peso de los componentes individuales (a) a (e) ascienda a 100.

- 50 Los sistemas de secado al horno de un componente según la invención contienen preferiblemente los componentes individuales anteriormente descritos (a) a (e) con la condición de que juntos den una suma de 100 partes en peso, ascendiendo las cantidades de (a) + (b) a 30 a 69,9 partes en peso, (c) a de 0,01 a 2 partes en peso, la cantidad de (d) a de 30 a 70 partes en peso y (e) a de 0 a 8 partes en peso.

- Los sistemas de secado al horno de un componente según la invención se usan para la preparación de barnices de secado al horno, por ejemplo, para el barnizado industrial y en el pintado original de automóviles. Estos barnices de secado al horno pueden ser, por ejemplo, imprimaciones, aparejos rellenadores, así como barnices de cubrición. Los barnices de secado al horno pueden contener pigmentos o ser barnices de cubrición puros. Para esto, los agentes de recubrimiento según la invención pueden aplicarse mediante aplicación con rasqueta, inmersión, aplicación por pulverización como pulverización con aire a presión o sin aire, así como mediante aplicación electrostática, por ejemplo, aplicación en campana a alta rotación. El espesor de capa de la película seca puede encontrarse, por ejemplo, en 10-120 µm. El curado de la película seca se realiza mediante secado al horno en los intervalos de temperatura de 90-160 °C, preferiblemente 110-140 °C, con especial preferencia a 120-130 °C.
- Los sustratos recubiertos con recubrimientos que pueden obtener a partir de preparaciones basadas en los sistemas de secado al horno de un componente según la invención también son objeto de la presente invención.

Los siguientes ejemplos explican la invención más detalladamente.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, todos los datos en porcentaje se refieren al peso.

15 Preparación del autorreticulante para los Ejemplos 1-4

A 789,8 g (3,71 eq. de NCO) de un poliisocianato alifático (trímero de HDI, Desmodur® N 3300, Bayer AG, D - Leverkusen) se añadieron 336,7 g de N-metilpirrolidona. Con agitación se añadieron 374,9 g (3,71 eq.) de diisopropilamina en el transcurso de 60 minutos hasta que la temperatura no superó los 70 °C. Se agitó 60 minutos a 70 °C; después ya no pudieron detectarse más grupos isocianato por espectroscopía de IR. A 70 °C se añadieron 2311 g (5,29 eq. de grupos hidroxilo) de un poliéster-poliacrilato de un polioléster de 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, ácido graso de aceite de cacahuete, anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido ftálico y un índice de OH de 136 injertado con una mezcla de acrilato de butilo, metacrilato de metilo y metacrilato de hidroxipropilo, así como ácido acrílico, y se agitó 20 minutos. Luego se añadieron 115,5 g (1,296 eq.) de dimetiletanolamina y se agitó 10 minutos.

A cada 614 g de esta mezcla de reacción se añadieron a 70 °C las cantidades especificadas en la Tabla 6 de ortovanadato de sodio finamente pulverizado y se agitó 30 minutos. Luego se añadieron con agitación vigorosa respectivamente 581 g de agua desionizada caliente a 70 °C, se agitó 60 minutos y se dejó enfriar con agitación. Las dispersiones obtenidas poseyeron un contenido de sólidos del 45 % y otras propiedades adicionales:

Se observa que mediante el uso de catalizadores de vanadio puede proporcionarse una mejor resistencia a productos químicos. También aumentan las durezas del péndulo. La reducción de la temperatura de reticulación asciende a aproximadamente 20 °C.

Ejemplos 1 a 4:

(PES/PAC/N 3300 bloqueado con DIPA)	Sin catalizador	0,75 % de estannato de sodio	0,75 % de ortovanadato de sodio	+ 0,75 % de telurita de sodio
Az (DIN - Copa 4)				
Valor 0	52 s	61 s	65 s	62 s
Después de 4 semanas a 40 °C		66	85 s	67 s
Valor de pH				
Valor 0	9,2	9,5	9,5	9,3
Después de 4 semanas a 40 °C		9,3	9,3	9,1
Barniz transparente: aglutinante + Additol XW 395 (1,8 %) + H₂O				
Az (DIN - Copa 4)				
Valor 0	32 s	39 s	38 s	38 s
Después de 11 d a 40 °C	27 s	39 s	42 s	39 s

ES 2 384 383 T3

(PES/PAC/N 3300 bloqueado con DIPA)	Sin catalizador	0,75 % de estannato de sodio	0,75 % de ortovanadato de sodio	+ 0,75 % de telurita de sodio
Dureza del péndulo				
30' 120 °C	24 s	27 s	83 s	29 s
30' 130 °C	29 s	34 s	92 s	35 s
30' 140 °C	67 s	64 s	126 s	55 s
Solubilidad parcial 1'				
30' 120 °C	4444	4444	1144	4444
30' 130 °C	3344	3344	0124	3344
30' 140 °C	1144	1144	0014	1144
Ensayo del barniz transparente después de 11 d de almacenamiento a 40 °C				
Dureza del péndulo				
30' 120 °C	29 s	31 s	69 s	32 s
30' 130 °C	32 s	32 s	88 s	36 s
30' 140 °C	63 s	70 s	134 s	55 s
Solubilidad parcial 1'				
30' 120 °C	4444	4444	1144	3344
30' 130 °C	3344	3344	1144	3344
30' 140 °C	1144	1144	0014	1144

El ejemplo comparativo prueba el claro aumento de la dureza del péndulo y de la resistencia a disolventes del sistema de barnices después del curado mediante la catálisis de compuestos de vanadato.

Ejemplos 5 a 11:

Catalizador	Sin cat.	0,4 % de metavanadato de sodio (en dispersión)	0,4 % de metavanadato de sodio (en masa fundida)	0,4 % de sulfatóxido de vanadio (IV) VOSO ₄	0,4 % de ortovanadato de sodio (en masa fundida)	0,4 % de ortovanadato de litio (en masa fundida)
Sistema de barniz: Desmodur® VP LS 2253 + polioli PES/PAC						
Az (DIN - Copa 4)						
Valor 0	143 s	235 s	189 s	200 s	270 s	285s
Valor de pH						
Valor 0	8,1	8,6	8,6	8,3	9,0	8,9
Barniz transparente:						
Aglutinante + Additol® XW 395 (1,8 %) + H₂O						
Az (DIN - Copa 4)						
Valor 0	36 s	36 s	36 s	38 s	38 s	37 s
Después de 7 d a 40 °C	20 s	21 s	21 s	22 s	27 s	28 s
<u>Dureza del péndulo</u>						
inmediatamente/después de 7 d a 40 °C	se pega	se pega	se pega	se pega	se pega	se pega
30' 80 °C	se pega	14 s/n. m.	13 s/n. m.	6 s/n. m.	8 s/n. m.	10 s/n. m.
30' 90 °C	8 s/8 s	45 s/45 s	46 s/43 s	20 s/27 s	36 s/36 s	39 s/57 s
30' 100 °C	11 s/11 s	76 s/63 s	78 s/77 s	36 s/53 s	53 s/87 s	78 s/73 s
30' 110 °C	39 s/34 s	129 s/132 s	136 s/141 s	106 s/105 s	127 s/146 s	143 s/139 s
30' 120 °C	43 s/55 s	153 s/151 s	148 s/148 s	144 s/129 s	146 s/150 s	160 s/147 s
30' 130 °C						

Catalizador	Sin cat.	0,4 % de metavanadato de sodio (en dispersión)	0,4 % de metavanadato de sodio (en masa fundida)	0,4 % de sulfato de vanadio (IV) VOSO ₄	0,4 % de ortovanadato de sodio (en masa fundida)	0,4 % de ortovanadato de litio (en masa fundida)
Sistema de barniz: Desmodur® VP LS 2253 + polioli PES/PAC	-	-	-	-	-	-
Solubilidad parcial 1'						
inmediatamente/después de 7d a 40 °C	-	-	-	-	-	-
30' 80 °C	5555/5555	5555/-	5555/-	5555/-	5555/-	5555/-
30' 90 °C	5555/5555	4444/4344	4444/4344	5555/4455	4455/4355	4445/4444
30' 100 °C	5555/5555	2244/3244	2144/3244	4355/4355	2244/4355	2244/3144
30' 110 °C	4344/4344	0044/0044	0044/0044	1144/1144	0044/0144	0044/0144
30' 120 °C	4344/4244	0014/004	0024/0044	0044/0144	0014/0044	0014/0124
30' 130 °C						

5

En el caso del poliisocianato bloqueado usado se trata de un trímero de hexametildiisocianato que se bloqueó con 3,5-dimetilpirazol (Desmodur® VP LS 2253, Bayer AG). Como polioli se usa un poliéster-poliacrilato de un polioliéster de 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, aceite graso de aceite de cacahuete, anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido ftálico y un índice de OH de 136 injertado con una mezcla de acrilato de butilo, metacrilato de metilo y metacrilato de hidroxipropilo, así como ácido acrílico.

Ejemplos 12 a 14:

Catalizador: Sistema de barniz: Desmodur® VP LS 2253/Z 4470//LS 2056 (polioléster modificado con uret.)	Sin catalizador	0,4 % de metavanadato de sodio (en dispersión)	0,4 % de metavanadato de sodio (en masa fundida)
Valor de pH Valor 0	7,9	8,0	8,0
Barniz transparente:	Additol® XW 395 (1,8 %) + H₂O		
Az (DIN - Copa 4) Valor 0 Después de 7 d a 40 °C	35 s 20 s	36 s 19 s	34 s 17 s
<u>Dureza del péndulo</u> inmediatamente/después de 7 d a 40 °C 30' 80 °C 30' 90 °C 30' 100 °C 30' 110 °C 30' 120 °C 30' 130 °C	Se pega Se pega 57 s/62 s 64 s/81 s 109 s/106 s 130 s/133 s	29 s/n. m. 50 s/n. m. 88 s/113 s 116 s/134 s 151 s/167 s 153 s/165 s	35 s/n. m. 60 s/n. m. 91 s/113 s 133 s/146 s 167 s/174 s 164 s/172 s
<u>Solubilidad parcial 1'</u> inmediatamente/después de 7 d a 40 °C 30' 80 °C 30' 90 °C 30' 100 °C 30' 110 °C 30' 120 °C 30' 130 °C	- - 5555/5555 5555/5555 5555/5555 3455/5455	5555/- 5555/- 5555/5555 3455/3455 1244/1244 1244/1244	5555/- 5555/- 5555/5555 3355/3455 2244/2244 1244/1144

10

En el caso del poliisocianato bloqueado usado se trata de un trímero de hexametildiisocianato que se bloqueó con 3,5-dimetilpirazol (Desmodur® VP LS 2253, Bayer AG) al que se añadió en partes el isofoondiisocianato (IPDI) Z4470, Bayer AG, Leverkusen (mediante reacción previa con el polioli de PES-PUR descrito a continuación. A este respecto, como polioli se usa un llamado polioli de PES-PUR (Bayhydrol VP LS 2056, Bayer AG, Leverkusen, contenido de OH 1,7 % en peso) constituido por neopentilglicol, propilenglicol, trimetilolpropano, ácido adípico, ácido isoftálico, ácido dimetilolpropiónico, hexametildiisocianato, N-metilpirrolidona, dimetiletanolamina, así como

agua. El contenido de sólidos asciende al 47 %.

En los Ejemplos 6 a 15 se muestra que las temperaturas de secado al horno de los sistemas acuosos de 1C pueden reducirse aproximadamente 20 °C en presencia de catalizadores de vanadio.

REIVINDICACIONES

- 1.- Sistemas de secado al horno de un componente basados en poliuretano, caracterizados porque contienen uno o varios compuestos orgánicos y/o inorgánicos de vanadio en los que el vanadio tiene un estado de oxidación de al menos + 4.
- 5 2.- Sistemas según la reivindicación 1, caracterizados porque en el caso de los compuestos de vanadio se trata de compuestos seleccionados del grupo constituido por vanadato de amonio, de litio, de sodio, de potasio, ortovanadato de litio, de sodio, de potasio, vanadato de magnesio, vanadato de calcio, acetilacetato de vanadilo (IV) ($\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$), bis-tetrametilheptadionato de vanadilo $\text{VO}(\text{TMHD})_2$, ácido vanádico.
- 10 3.- Sistemas según la reivindicación 1, caracterizados porque en el caso de los compuestos de vanadio se trata de compuestos seleccionados del grupo constituido por vanadato de litio Li_3VO_4 , vanadato de sodio Na_3VO_4 , vanadato de potasio K_3VO_4 , metavanadato de litio LiVO_3 , metavanadato de sodio NaVO_3 y metavanadato de potasio KVO_3 .
- 4.- Sistemas según la reivindicación 1, caracterizados porque en el caso de los compuestos de vanadio se trata de vanadato de litio o vanadato de sodio.
- 15 5.- Sistemas según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque contienen
- (a) poliisocianatos bloqueados
- (b) polímeros con grupos reactivos con poliisocianatos
- (c) uno o varios compuestos orgánicos y/o inorgánicos de vanadio en los que el vanadio tiene un estado de oxidación de al menos + 4,
- (d) agua y/o disolventes orgánicos o mezclas de disolventes y
- 20 (e) dado el caso otros aditivos y coadyuvantes,
- ascendiendo las cantidades de (a) + (b) a 20 a 89,9 partes en peso, (c) a 0,01 a 5 partes en peso, (d) a 10 a 70 partes en peso y (e) a 0 a 10 partes en peso y ascendiendo la suma de las partes en peso de los componentes (a) a (e) a 100.
- 25 6.- Sistemas según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque como poliisocianatos bloqueados (a) se usan isocianatos alifáticos.
- 7.- Sistemas según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque como poliisocianatos bloqueados (a) se usan isocianatos aromáticos.
- 30 8.- Sistemas según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque como poliisocianatos bloqueados (a) se usan aquellos basados en hexametilendiisocianato, isofocondiisocianato, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, sus derivados y/o mezclas.
- 9.- Sistemas según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados porque los poliisocianatos (a) están hidrofílicos.
- 10.- Sistemas según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizados porque como compuesto de vanadio (c) se usan sales de ácido vanádico o productos de condensación de las mismas.
- 35 11.- Sistemas según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizados porque como compuesto de vanadio (c) se usan orto- y metavanadato de litio, de sodio y de potasio.
- 12.- Procedimiento para la preparación de sistemas según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el componente (c) se incorpora en los componentes (a) y/o (b) antes de su dispersión o disolución en el componente (d).
- 40 13.- Procedimiento para la preparación de sistemas según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el componente (c) se incorpora en el componente (d) antes de la dispersión o disolución del componente (a) y/o (b) en el mismo.
- 14.- Procedimiento para la preparación de sistemas acuosos o dispersables en agua según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el componente (c) se añade a uno o varios de los componentes (a), (b), (d) y/o (e) antes de la adición del agua de dispersión.

15.- Uso de los sistemas según las reivindicaciones 1 a 11 para la preparación de barnices, pinturas y adhesivos.

16.- Sustratos recubiertos con recubrimientos que pueden obtenerse a partir de sistemas según las reivindicaciones 1 a 8.